

В.В. РЕЗНІЧЕНКО, аспірант, **А.М. БУТЕНКО**, канд. техн. наук,
О.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, **Н.Б. МАРКОВА**, НТУ “ХПІ”

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ СУМІШЕЙ НА МІКРОТВЕРДІСТЬ ВТОРИННОЇ ВОЛЬФРАМВМІСНОЇ СИРОВИНИ

У статті наведено результати досліджень щодо впливу природи охолоджувальних сумішей на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини. Визначено оптимальний склад охолоджувальної суміші для зниження міцності відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів. Експериментально встановлено, що здібність її до подрібнення покращується завдяки циклу термообробки 700 °C – (-50 °C) із використанням охолоджувальної суміші на основі.

In the report it is accented, that microhardness of secondary raw materials that contains wolfram depends on cooling mix nature. It is informed, that salts that contain chloride-ioni are the most effective to decrease microhardness of samples at identical difference of temperatures in the 700 °C – (-50 °C) with using AlCl_3 cooling amalgam.

Переробка вторинних сировинних ресурсів завжди займала одне із провідних місць в хімічній технології. Не виключенням із цього правила є розробка технологічних основ переробки вторинних вольфрамвмісних композиційних матеріалів. Це можна пояснити повною відсутністю природних сполук цього елемента в Україні, а також тим, що вольфрам, у більшості випадків, є основним компонентом різноманітних сплавів, які широко використовуються в техніці.

Як відомо, більшість технологічних рішень щодо витягнення вольфраму як у чистому стані, так і у вигляді його сполук пов'язані із кислотним або електролітичним вищолоченням відповідних компонентів із матеріалів, що перероблюються.

Не втратив своєї актуальності і спосіб, заснований на спіканні вторинної вольфрамвмісної сировини із натрій карбонатом і амоній нітратом. Але необхідною технологічною операцією для будь-якого способу витягнення є подрібнення сплавів на основі вольфраму. Відмінною її рисою, і особливо тих, що використовувалися при виготовленні ріжучого інструмента, є їх висока міцність і твердість, що створює певні труднощі при їх подрібненні.

Слід зауважити, що чим тонше буде здійснено подрібнення вихідної вто-

ринної вольфрамвмісної сировини тим повніше та за більш короткий термін буде витягнутий із неї цільовий продукт – вольфрам. Якомога більш тонке подрібнення у значній мірі залежить від твердості вторинної вольфрамвмісної сировини. Відомо, що саме вольфрам із його досить високою твердістю, яку ще підвищують за рахунок введення певних домішок, знайшов своє широке застосування.

Металевий вольфрам застосовується при виготовленні ниток розжарювання в електричних лампах, електродів для водневого зварювання, замінюючи платину, для нагрівачів високотемпературних електропечей, що працюють за температури понад 3000 °С, термопар, роторів у гіроскопах оптичних пірометрів для катодів рентгенівських трубок, електровакуумної апаратури, радіоприладів, випрямовувачів та гальванометрів. Вольфрам знаходить широке застосування у виробництві сталей як легувальна домішка в твердих жароміцних сплавах, в електротехніці, у виробництві кислототривких і спеціальних сплавів у хімічній промисловості. Тривалий час більш 60 % вольфраму використовувалося в металургії виготовлення інструментальних, нержавіючих легованих і спеціальних сталей. Наразі близько 55 % вольфраму як карбіду йде виготовлення твердих сплавів, що використовуються бурових коронках, філь'єр для волочіння дроту, штампів, пружин, деталей пневматичних інструментів, клапанів двигунів. Тверді сплави, що поряд з вольфрамом містять хром і кобальт, застосовуються для покриття деталей, що сильно зношуються.

Безумовно, що в процесі використання вольфрамвмісних композиційних матеріалів їх твердість повинна зменшуватись, але проведені нами дослідження показують, що таке зменшення хоч і має місце, але не таке вже і значне. Твердість, наприклад, шойно виготовленого ріжучого інструменту може сягати 280 кг/мм² (за Віккерсом). Після закінчення терміну експлуатації вона знижується в середньому до значення 238 кг/мм², тобто приблизно на 15 %. Отже можна сказати, що твердість відпрацьованого інструменту все ще залишається досить значною, що безумовно викликає значні труднощі при здійсненні тонкого подрібнення вихідної вольфрамвмісної сировини, бо це тягне за собою як великі енергозатрати, так і значні втрати металоємності подрібнювального устаткування.

Отже, подрібнення, наприклад, відпрацьованого інструмента, виявляється не такою вже і дешевою технологічною операцією, крім того, вона обов'язково пов'язана із привнесенням у вихідну сировину певної кількості

домішок, які потім теж підлягають вилученню.

Для вирішення проблеми видобування вольфраму із вторинних вольфрамвмісних композиційних матеріалів на першому етапі її здійснення пов'язане із зменшенням їх твердості [1].

В роботі [2] було показано, що найбільш оптимальною температурою нагріву зразків вторинної вольфрамвмісної сировини після якої міцність зразків практично не змінюється під час проведення циклів «нагрів – охолодження» є 700 °С. При цьому нижньою граничною температурою була обрана 25 °С. Випробування зразків на міцність в циклі нагрів – різке охолодження показала, що їх мікротвердість знижувалася в середньому на 25 %.

Дані роботи [3] свідчать, що довготривалість високотемпературної термічної обробки вторинної вольфрамвмісної сировини теж відіграє не останню роль у зниженні її мікротвердості. Цей факт підтверджується дослідженням залежності мікротвердості від тривалості термообробки при оптимальній раніш встановленій верхній граничній температурі (700 °С) з подальшим їх різким охолодженням. Встановлено, що подібна температурна обробка призводить до зменшення мікротвердості досліджуваних зразків, але основне її зниження припадає на перші 25 хвилин термообробки. Більш тривале нагрівання в інтервалі температур 700 – 800 °С істотно не впливає на величину мікротвердості зразків.

Визначено [4], що поряд із температурою і довготривалістю термообробки на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини може впливати також і його кратність.

Отримані дані свідчать, що найбільше падіння мікротвердості зразків має місце після першої термообробки (одного циклу нагріву – охолодження), досить незначна після другого, і практично не змінюється після третього і четвертого.

На основі вказаного вище, можна стверджувати, що найбільш оптимальними параметрами здійснення термообробки вольфрамвмісних композиційних матеріалів є температура 700 °С довготривалістю 25 хвилин впродовж одного циклу „нагрів – охолодження”.

Оскільки верхнє граничне значення температури було встановлено, представляє певний інтерес продовжити дослідження за зміненням міцності зразків при більшому значенні перепаду температури, причому за рахунок зміни нижнього граничного значення температури. Встановлювати нижнє граничне значення термообробки найпростіше можна за допомогою охоло-

джувальних сумішей різного складу на основі солей [5]. Багато з них мають властивість поглинати за умови розчинення значну кількість теплової енергії. Якщо користуватися для розчинення солі не водою, а снігом або льодом, то можна отримати ще більш низьку температуру охолодження за рахунок теплоти плавлення льоду. Для створення великої поверхні стикання попередньо сіль та лід піддавали ретельному подрібненню.

На першому етапі досліджень за основу вибирали солі, що складаються із одного і того ж катіону (у нашому випадку, Na^+), і різних за природою аніонів. Тобто готували охолоджувальні системи змішуванням льоду і солей складу NaCl , NaNO_3 , і $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відповідно.

Сутність проведення циклів термообробки полягала у тому, що зразки вторинної вольфрамвмісної сировини поміщали у попередньо розігріту до температури 700°C піч і витримували за цієї температури 25 хвилин, потім їх виймали і різко охолоджували до відповідної температури. Після виконання циклу термообробки мікротвердість зразків вимірювали за допомогою прибору ПМТ-3М за методом Віккерса. Як вихідну вторинну вольфрамвмісну сировину використовували сплав ВНЖ-90. Результати експерименту наведено на рис. 1.

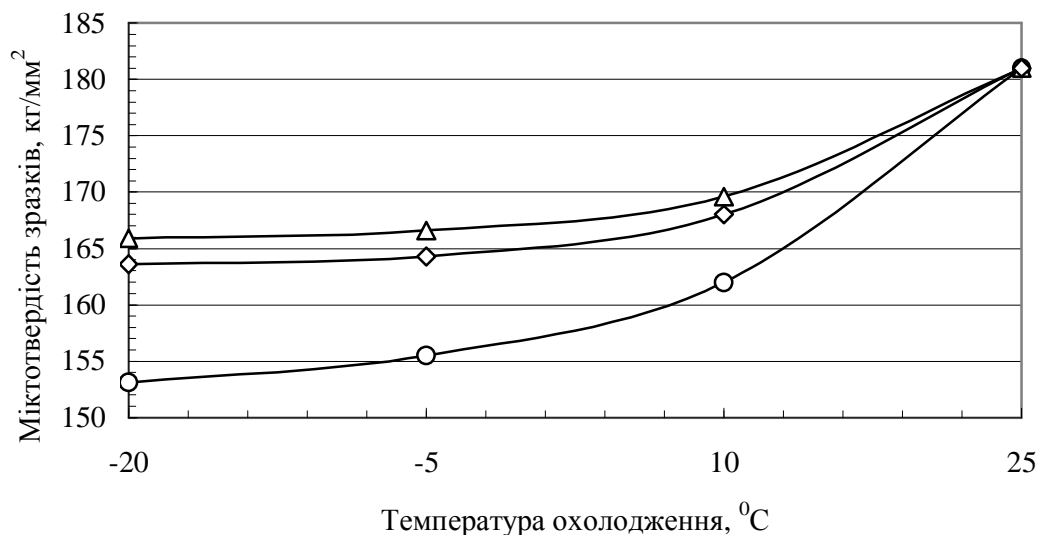


Рис. 1. Залежність мікротвердості вторинної вольфрамвмісної сировини від температури охолоджувальної суміші на основі NaCl (Δ), NaNO_3 (\diamond) і $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (\circ).

Аналіз отриманих даних свідчить, що при застосуванні охолоджувальної суміші на основі NaCl спостерігається більш значне зниження мікротвердості

зразків вторинної вольфрамвмісної сировини у порівнянні з іншими солями з різною природою аніону. Напевно, причину такого зниження мікротвердості зразків можна пояснити активуючою дією хлорид-йона, який поряд із наслідками процесу термообробки виявляє також і розклинювальну дію в частині розвинення вже утворених мікротріщин.

Тому викликало певний інтерес дослідження впливу зниження температурного інтервалу термообробки за рахунок охолоджувальних сумішей виготовлених за участю хлорид-йону, сполучених із різними за природою катіонами. Серед яких використовували NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 .

Цикли термообробки нагрів – охолодження проводили за однакових умов. Після виконання цього циклу мікротвердість зразків також вимірювали за допомогою прибору ПМТ-3М за методом Віккерса. Результати проведених досліджень наведені на рис. 2.

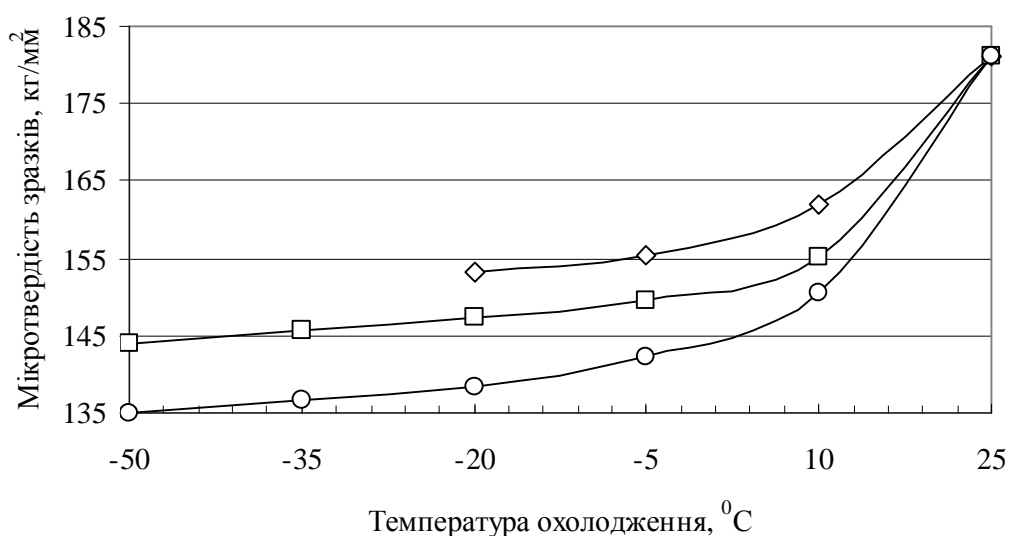


Рис. 2. Залежність мікротвердості вторинної вольфрамвмісної сировини від температури охолоджувальної суміші на основі NaCl (○), MgCl_2 (⊗) і AlCl_3 (◻).

Отримані дані дають підстави стверджувати, що найбільш вагомими результатами в частині утворення і розвинення мікротріщин у вторинній вольфрамвмісній сировині можна досягти за рахунок застосування охолоджувальної суміші на основі AlCl_3 . Очевидно, це пов'язано з тим, що за однакової концентрації використаних солей з одного моль Алюміній хлориду утворюється у тричі, у порівнянні з NaCl , і у півтора рази більше хлорид-йонів, у порівнянні з MgCl_2 , що відповідають за розвинення мікротріщин. Перевагою